

TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP8286416
Publication date: 1996-11-01
Inventor: ISHIYAMA TAKAO; UKAI TOSHIYUKI; CHIBA TATSUHIKO; KANDA HITOSHI
Applicant: CANON KK
Classification:
- international: G03G9/08; G03G9/087; G03G9/08; G03G9/087; (IPC1-7): G03G9/08
- european:
Application number: JP19950109120 19950411
Priority number(s): JP19950109120 19950411

Report a data error here

Abstract of JP8286416

PURPOSE: To form a uniform coating layer by minimum coating, to attain uniform electrostatic chargeability and to improve the durability and stability of image quality by incorporating a specified amt. of a polar resin into the coating layer of a toner. **CONSTITUTION:** In a toner for developing an electrostatic charge image with coating layers on polymer particles, 0.1-1.5wt.% polar resin is incorporated into the coating layers. When polyester consisting of dihydric alcohols and dibasic acids is used as the polar resin, the resin is liable to form a crosslinked structure with the surfaces of the polymer particles, the rigidity of the top layers is enhanced and the durability of image quality is improved. A (co)polymer having polar groups is preferably added to a polymerizable monomer such as styrene used to produce the polymer particles. Since the polar (co)polymer concentrates in the surface layer parts of toner particles, it assumes the form of shells and imparts superior properties such as blocking resistance to the toner particles.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

This Page Blank (120)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-286416

(43)公開日 平成8年(1996)11月1日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 G 9/08

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平7-109120

(22)出願日 平成7年(1995)4月11日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 石山 孝雄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 鵜飼 俊幸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 千葉 建彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 均一な被覆層が形成され、画質耐久性の向上はもとより、帯電性、帯電の均一化並びにその安定性が同時に達成される静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【構成】 重合体粒子上に被覆層を有する静電荷像現像用トナーにおいて、該被覆層に少なくとも0.1乃至15重量%の極性樹脂を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合体粒子上に被覆層を有する静電荷像現像用トナーにおいて、該被覆層に少なくとも0.1乃至15重量%の極性樹脂を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 極性樹脂に2価アルコール類と2塩基酸類とを含むポリエステルを用いることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 透過電子顕微鏡（TEM）を用いたトナーの断面層観察で、低軟化点物質が被覆層で内包化され、且つ直接重合されたことを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 低軟化点物質が炭素数10以上の長鎖エステル部を1個以上有するエステルワックスであることを特徴とする請求項3に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 極性樹脂を含有する重合性単量体溶液を用いたシード重合法によって、重合体粒子上に、少なくとも0.1乃至15重量%の極性樹脂を含有する被覆層を形成することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、静電荷潜像を顕像化する方法に用いられるトナー及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び同43-24748号公報等に記載されている如く、多くの方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱圧力、或いは溶剤蒸気などにより定着し複写画像を得るものである。

【0003】また、トナーを用いて現像する方法あるいはトナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案され、それぞれの画像形成プロセスに適した方法が採用されている。

【0004】従来、これらの目的に用いるトナーは一般に熱可塑性樹脂中に染・顔料からなる着色剤を熔融混合し、均一に分散した後、微粉碎装置、分級機により所望の粒径を有するトナーを製造してきた。

【0005】この製造方法はかなり優れたトナーを製造し得るが、ある種の制限、すなわちトナー用材料の選択範囲に制限がある。例えば樹脂着色剤分散体が十分に脆く、経済的に可能な製造装置で微粉碎し得るものでなければならない。ところが、こういった要求を満たすために樹脂着色剤分散体を脆くすると、実際に高速で微粉碎した場合に形成された粒子の粒径範囲が広くなり易く、特に比較的大きな割合の微粒子がこれに含まれるという

2

問題が生じる。更に、このように脆性の高い材料は、複写機等現像用を使用する際、更なる微粉碎ないしは粉化を受けやすい。また、この方法では、着色剤等の固体微粒子を樹脂中へ完全に均一に分散することは困難であり、その分散の度合によっては、カブリの増大、画像濃度の低下や混色性・透明性の不良の原因となるので、分散に注意を払わなければならない。また、破断面に着色剤が露出することにより、現像特性の変動を引き起こす場合もある。

10 【0006】一方、これら粉砕法によるトナーの問題点を克服するため、特公昭36-10231号公報、同43-10799号公報及び同51-14895号公報等により懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている。懸濁重合法においては、重合性単量体、着色剤、重合開始剤、更に必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、その他添加剤を、均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相、例えば水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る。

20 【0007】この方法は、粉砕工程が全く含まれないため、トナーに脆性が必要ではなく、軟質の材料を使用することができ、また、粒子表面への着色剤の露出等が生じず、均一な摩擦帯電性を有するという利点がある。また、分級工程の省略をも可能にするため、エネルギーの節約、製造時間の短縮、工程収率の向上等、コスト削減効果が大きい。

30 【0008】しかしながら、このような微小粒径の重合法トナーでは、大粒径のトナーに比べると着色剤がトナー表層へ露出または近づくため、着色剤の影響が生じ易くなるため、帯電の均一性が低下することが明らかになってきた。

【0009】そして、この現象は特に高温下で複写機の刷数を重ねた際に顕著となる。従来、帯電の均一化を図るために、例えば特開昭62-73277号公報、特開平3-35660号公報等のいわゆるトナー表層を樹脂で被覆してしまう方法が提案されている。

40 【0010】しかし、これらの方法では、被覆層の層厚が厚いため、確かに着色剤の影響は防止できるものの、帯電制御性を有する成分をほとんど含有することができないため、帯電量の絶対値が小さくなってしまいう問題点がみられた。

【0011】また、この問題点を改良するために、帯電制御剤を被覆樹脂層中に混入させることに着目した特開昭62-73277号公報は、微粒子トナーの耐久性を考慮すると、複写の刷数を重ねた場合、やはり前述の着色剤と同様に該荷電制御剤がトナー表面に露出しやすくなる。

50 【0012】このため、更に多段で重合体粒子表面を被覆する方法が特開昭64-62666号公報、特開昭6

4-63035号公報、特公昭58-57105号公報等で提案されているが、製造上、工程の複雑化を招き、コスト的に不利になる。

【0013】更に、近年デジタルフルカラー複写機やプリンターが、上市され解像力、階調性はもとより、色ムラの無い色再現性に優れた高画質が得られる様になってきている。

【0014】デジタルフルカラー機においては、色画像原稿をB（ブルー）、G（グリーン）、R（レッド）各フィルターで色分解した後、オリジナル画像に対応した20~70μmのドット径からなる潜像をY（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）、Bk（ブラック）の各現像剤を用い減色混合作用を利用して現像するが、白黒複写機と比べ多量の現像剤を感光体から転写材に転写させる必要があること、更に将来更なる高画質化に対応すべく微小ドットに対応した現像剤の微小粒径化の要求も予想される。

【0015】また、将来のプリンターや複写機の高速度やフルカラー化に伴い、一層の低温定着性の向上も重要な要素となり、この点からも比較的容易に粒度分布がシャープで微小粒径の現像剤が製造できる重合方法は、優れた特性を示している。フルカラー複写機に搭載されるトナーは、定着工程で多色のトナーが充分混色することが必要で、この時の色再現性の向上やOHP画像の透明性が必須となる。そして、更にカラートナーは、黒トナーに比べ通常溶融性の良い低分子量の樹脂が要望される。

【0016】また、一般の黒トナーは、定着時の耐高温オフセット性を向上させる目的でポリエチレンワックスやポリプロピレンワックスに代表される比較的結晶性の高い離型剤が用いられている。

【0017】しかしながら、フルカラートナーにおいては、この離型剤の結晶性が高いため、OHPに出力した際に著しく透明性が阻害される。

【0018】このため、通常カラートナーの構成成分として離型剤を添加せずに加熱定着ローラーヘシリコーンオイル等を均一に塗布せしめることで、その結果として耐高温オフセット性の向上をはかっている。

【0019】このため、このようにして得られた出力転写材は、その表面に余分のシリコーンオイル等が付着するため、ユーザーがこれを取り扱うさいに不快感を生じ、好ましくない。

【0020】このため、現像剤中に多量の低軟化点物質を含有せしめたオイルレス定着用の現像剤の検討もおこなわれているが、低温定着性と透明性に優れ、同時に耐高温オフセット性を示す現像剤は未だえられていない。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上述のごとき従来技術の問題点を解決した静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供することにある。

【0022】すなわち、本発明の目的は、画像耐久性に

優れ、均一帯電性に優れ、カブリ、飛散が少なく、耐久性において帯電性の安定を向上させ且つ製造性に優れた静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者等は、上記従来技術における問題点を克服するために鋭意検討を重ねた結果、被覆層を有する重合体粒子において、該被覆層に少なくとも0.1乃至15重量%の極性樹脂を含有することで、均一な被覆層が形成され、画質耐久性の向上はもとより、帯電性、帯電の均一化並びにその安定性が同時に達成されることを見だし本発明の完成に至った。

【0024】すなわち、本発明は、耐久性の向上やトナー表面の微細な帯電性の乱れを従来技術のように厚く被覆したり、荷電制御剤を添加することで防止するのではなく、前記被覆層に極性樹脂を0.1乃至15重量%含有させることで最小限の被覆によってトナー表面を均一化しさえすれば良いことに着目し、本発明の完成に至った。

【0025】更に被覆層が薄層になれば被覆層の形成が容易になり、生産性が向上することは自明であるが、重合体粒子表面でこれと被覆層と混合層が形成され、場合によっては可塑が発生し、画質耐久性を鑑みた場合にトナーという意味で不具合が生じやすくなることもある。しかし、本発明者等は重合体粒子表面と被覆層の混合層が形成されるような薄層でも該被覆層に極性樹脂を含有せしめることでこの問題点が解決されることも見だし

【0026】すなわち、被覆層に含有する極性樹脂が被覆層の最外層に存在し、混合層を更に被覆したが如く存在するためである。

【0027】また、さらにこの極性樹脂に二価アルコール類と二塩基酸類からなるポリエステルを用いた場合、重合体粒子表面と架橋構造をとり易くなることから最外層の剛直性が向上し、画質耐久性を大幅に向上させることを見だし本発明の完成にいたった。

【0028】以下、本発明の静電荷像現像用トナー、及び製造方法について詳述する。

【0029】本発明に用いられる重合体粒子は、一般に乳化重合法、懸濁重合法、界面重合法、塩析重合法、会合重合法、樹脂片の機械的粉碎法、スプレードライ法等公知の重合体、あるいは樹脂粒子製造方法によって得られたものであれば、どのような製造方法であってもかまわないが、予め均一な水系媒体中で製造される乳化重合法、懸濁重合法、界面重合法、塩析重合法、会合重合法等のいわゆる重合法で製造された重合体粒子が好ましい。

【0030】上記重合体粒子に使用できる重合性単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチル

5

スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレンなどのスチレン系重合性単量体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートなどのアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*iso*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートなどのメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪酸モノカルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルなどのビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン類などのビニル系重合性単量体；が挙げられる。

【0031】本発明では、上記単量体系には添加剤として極性基を有する重合体、共重合体を添加して重合することがより好ましい。

【0032】該極性重合体、共重合体は、トナーとなる粒子表層部に集まるため、一種の殻のような形態となり、トナー粒子に耐ブロッキング性等の優れた性質を付与する一方で、トナー内部では比較的分子量で定着特性向上に寄与する様に重合を行うことにより、定着性と耐ブロッキング性という相反する性能を満足するトナーを得ることができる。

【0033】本発明に使用できる極性重合体、共重合体を以下に例示する。

【0034】メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの含チッ素単量体の重合体、もしくはスチレン、不飽和カルボン酸エステル

6

等との共重合体、アクリロニトリル等のニトリル系単量体、塩化ビニル等の含ハロゲン系単量体、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸、その他不飽和二塩基酸、不飽和二塩基酸無水物、ニトロ系単量体等の重合体もしくはスチレン系単量体との共重合体、ポリエステル、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0035】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用できる。

【0036】例えば黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アニリンブラック、活性炭、非磁性フェライト、マグネタイトなどが挙げられる。

【0037】黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、黄色酸化鉄、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザーイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどが挙げられる。

【0038】橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジRKC、インダスレンブリリアントオレンジGKなどが挙げられる。

【0039】赤色顔料としては、ベンカラ、カドミウムレッド鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、ブリリアントカーミン3B、エオキシレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキなどが挙げられる。

【0040】青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー一部分塩素化合物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBCなどが挙げられる。

【0041】紫色顔料としては、マンガ紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキなどが挙げられる。

【0042】緑色顔料としては、酸化クロム、クロムグリーン、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGなどが挙げられる。

【0043】白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などが挙げられる。

【0044】体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレイ、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイトなどが挙げられる。

【0045】また、染料としては、塩基性、酸性、分

散、直接染料などの各種染料、例えばニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリンブルーなどが挙げられる。

【0046】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100重量部に対し1~20重量部添加して用いられる。黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり樹脂100重量部に対し30~150重量部添加して用いられる。

【0047】また、本発明の静電潜像現像用トナーを透光性カラートナーとして用いる場合の着色剤としては、以下に示すような、各種、各色の顔料、染料も使用できる。

【0048】例えば黄色顔料としては、C. I. 10316 (ナフトールイエローS)、C. I. 11710 (ハンザイエロー10G)、C. I. 11660 (ハンザイエロー5G)、C. I. 11670 (ハンザイエロー3G)、C. I. 11680 (ハンザイエローG)、C. I. 11730 (ハンザイエローGR)、C. I. 11735 (ハンザイエローA)、C. I. 117408 (ハンザイエローRN)、C. I. 12710 (ハンザイエローR)、C. I. 12720 (ピグメントイエローL)、C. I. 21090 (ベンジジンイエロー)、C. I. 21095 (ベンジジンイエローG)、C. I. 21100 (ベンジジンイエローGR)、C. I. 20040 (パーマメントイエローNCG)、C. I. 21220 (パルカンファストイエロー5)、C. I. 21135 (パルカンファストイエローR) などが挙げられる。

【0049】赤色顔料としては、C. I. 12055 (スターリンI)、C. I. 12075 (パーマメントオレンジ)、C. I. 12175 (リソールファストオレンジ3GL)、C. I. 12305 (パーマメントオレンジGTR)、C. I. 11725 (ハンザイエロー3R)、C. I. 21165 (パルカンファストオレンジGG)、C. I. 21110 (ベンジジンオレンジG)、C. I. 12120 (パーマメントレッド4R)、C. I. 1270 (パラレッド)、C. I. 12085 (ファイヤーレッド)、C. I. 12315 (ブリリアントファストスカーレット)、C. I. 12310 (パーマメントレッドF2R)、C. I. 12335 (パーマメントレッドF4R)、C. I. 12440 (パーマメントレッドFRL)、C. I. 12460 (パーマメントレッドFRL L)、C. I. 12420 (パーマメントレッドF4RH)、C. I. 12450 (ライトファストレッドトナーB)、C. I. 12490 (パーマメントカーミンFB)、C. I. 15850 (ブリリアントカーミン6B) などが挙げられる。

【0050】青色顔料としては、C. I. 74100 (無金属フタロシアニンブルー)、C. I. 74160 (フタロシアニンブルー)、C. I. 74180 (ファーストスカイブルー) などが挙げられる。

【0051】本発明においては、重合法を用いてトナーを得るため、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。

【0052】特に、染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。

【0053】染料系を表面処理する好ましい方法としては、予めこれらの染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えばオルガノシロキサン等で処理を行っても良い。

【0054】トナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性粉を含有せしめても良い。このような磁性粉としては、磁場の中におかれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末、もしくはマグネタイト、フェライトなどの化合物がある。

【0055】特に、本発明においては、重合法を用いてトナーを得るため、磁性体の持つ重合阻害性や水相移行性等に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうがより好ましい。

【0056】本発明において、熱ロール定着時の離型性を良くする目的で、重合体粒子中に炭化水素化合物等、一般に離型剤として用いられる低軟化点物質を配合しても良い。

【0057】本発明に用いられる低軟化点物質としては、ASTM D3418-8に準拠し測定された主体極大ピーク値が、40~110℃を示す化合物が好ましい。極大ピークが40℃未満であると低軟化点物質の自己凝集力が弱くなり、特に、50℃以下であるとオイルレスフルカラー定着時にオフセット現象を起こし好ましくない。一方、極大ピークが、110℃を超えると定着温度が高くなり、定着画像表面を適度に平滑化せしめることが困難となり、90℃以上になると混色性の点から明度、彩度の低下が起こり好ましくない。更に直接重合法によりトナーを得る場合においては、水系で造粒、重合を行うため極大ピーク値の温度が高いと、主に造粒中に低軟化点物質が析出してきて懸濁系を阻害するため好ましくない。

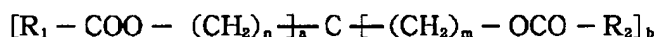
【0058】本発明の極大ピーク値の温度の測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱

9

量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルは、アルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/min. で測定を行う。

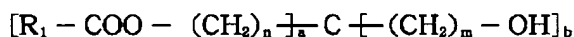
【0059】具体的にはパラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシュアトロピッシュワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、エステルワックス及びこれらの誘導体又はこれらのグラフト/ブロック化合物等が利用できる。好ましくは下記一般構造式で示す炭素数*

<エステルワックスの一般構造式①>



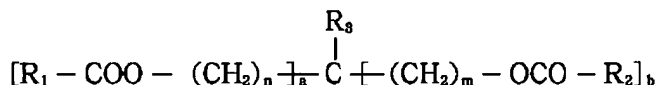
【0061】【式中、a及びbは0～4の整数を示し、※が同時に0になることはない。】
a+bは4であり、R₁及びR₂は炭素数が1～40の有機基を示し、且つR₁とR₂との炭素数差が10以上である基を示し、n及びmは0～15の整数を示し、nとm※

<エステルワックスの一般構造式②>



【0063】【式中、a及びbは0～4の整数を示し、★に0になることはない。】
a+bは4であり、R₁は炭素数が1～40の有機基を示し、n及びmは0～15の整数を示し、nとmが同時★

<エステルワックスの一般構造式③>



【0065】【式中、a及びbは0～3の整数を示し、a+bは3以下であり、R₁及びR₂は炭素数が1～40の有機基を示し、且つR₁とR₂との炭素数差が10以上である基を示し、R₃は炭素数が1以上の有機基を示し、n及びmは0～15の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。】

【0066】<エステルワックスの一般構造式④> R₁ COOR₄

【0067】【式中、R₁及びR₄は炭素数が1～40の有機基を示し、且つR₁及びR₄は、互いに同じでも、異なる炭素数を有する有機基でも良い。】

【0068】本発明で好ましく用いられるエステルワックスは、硬度0.5～5.0を有するものが好ましい。エステルワックスの硬度は、直径20mmφで厚さが5mmの円筒形状のサンプルを作製した後、例えば島津製

10

*が10以上の長鎖エステル部分を1個以上有するエステルワックスが、OHPの透明性を阻害せずに耐高温オフセット性に効果を有するので本発明においては特に好ましい。本発明に好ましい具体的なエステルワックスの代表的化合物の構造式を以下に一般構造式①、一般構造式②及び一般構造式③として示す。

【0060】

【化1】

【0062】

【化2】

【0064】

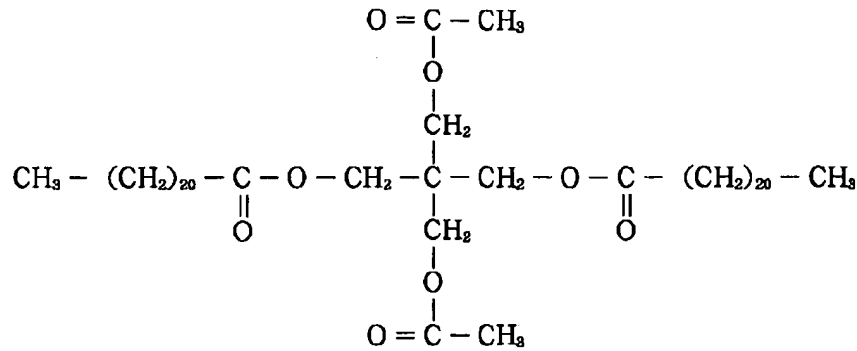
【化3】

作所製ダイナミック超微小硬度計(DUH-200)を用いピッカース硬度を測定した値である。測定条件は、0.5gの荷重で負荷速度が9.67mm/秒の条件で10μm変位させた後15秒間保持し、得られた打痕形状を測定しピッカース硬度を求める。本発明に好ましく用いられるエステルワックスの硬度は、0.5～5.0の値を示す。硬度が0.5未満の低軟化点物質では定着器の圧力依存性及びプロセススピード依存性が大きくなり、耐高温オフセット効果の発現が不十分となりやすく、他方5.0を超える場合にはトナーの保存安定性に乏しく、離型剤自身の自己凝集力も小さいため同様に高温オフセットが不十分となりやすい。具体的化合物としては、下記化合物が挙げられる。

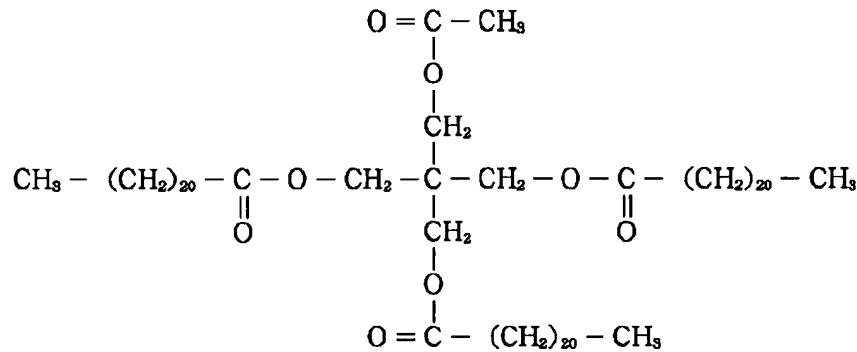
【0069】

【化4】

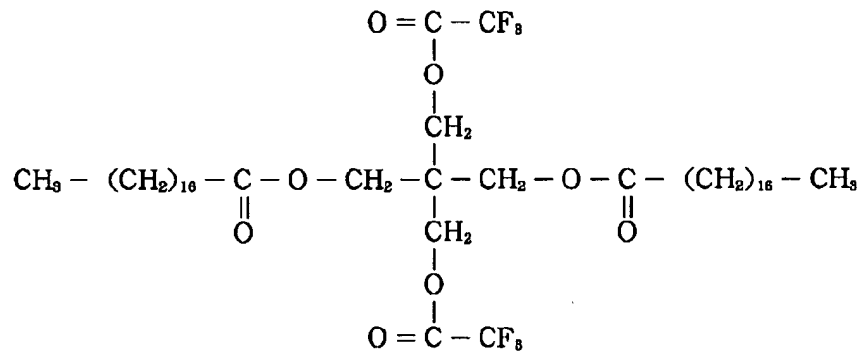
(1)



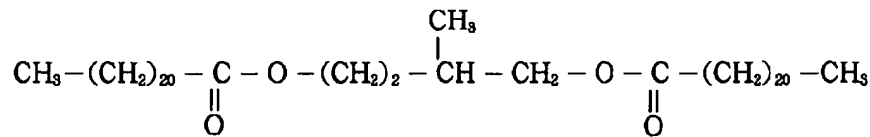
(2)



(3)



(4)



【0070】近年、フルカラー両面画像の必要性も増してきており、両面画像を形成せしめる際には、最初に表面に形成された転写紙上のトナー像が次に裏面に画像を形成する時にも定着器の加熱部を再度通過する可能性があり、よりトナーの耐高温オフセット性を十分に考慮する必要がある。その為にも本発明においては、多量の低軟化点物質の添加が必須となる。具体的には、低軟化点物質をトナー中に5～30重量%添加することが好ましい。5重量%未満の添加では十分な耐高温オフセット性を示さず、更に両面画像の定着時において裏面の画像がオフセット現象を示す傾向がある。また30重量

40 %を超える場合は、重合法による製造において造粒時にトナー粒子同士の合いが起きやすく、粒度分布の広いものが生成しやすく、本発明には不適當であった。

【0071】本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的で重合体粒子中に荷電制御剤を添加しておくことが好ましい。

【0072】これらの荷電制御剤としては、公知のもののうち、重合阻害性、水相移行性の殆どないものが用いられ、例えば正荷電制御剤としてニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、グアニジン誘導体、イミダゾール誘導体、アミン系化合物等が

あげられ、負荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物、含金属モノアゾ系染料化合物、尿素誘導体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体が挙げられる。

【0073】これらの荷電制御剤の添加量としては、重合性単量体の0.1~10重量%が好ましい。

【0074】本発明における重合体粒子の重合に用いる重合開始剤としては、いずれかの適当な重合開始剤、例えば、2, 2'-アソビス-(2, 4-ジバレンニトリル)、2, 2'-アソビスイソブチロニトリル、1, 1'-アソビス(シクロヘキサ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アソビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレンニトリル、アソビスイソブチロニトリル等のアゾ系、またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化化合物系重合開始剤が挙げられる。

【0075】これらの重合開始剤は、重合性単量体の0.5~20重量%の添加が好ましく、単独で、または併用しても良い。

【0076】また、本発明では、重合体粒子の分子量をコントロールするために、公知の架橋剤、連鎖移動剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、重合性単量体の0.001~15重量%である。

【0077】本発明において用いられる分散媒には、いずれか適当な安定剤を使用する。例えば、無機化合物としてリン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタ珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸、及びその塩、ポリメタアクリル酸、及びその塩、でんぷん等を水相に分散させて使用できる。これら安定剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2~20重量部を使用することが好ましい。

【0078】これら安定剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが細かい粒子を得るために、分散媒中にて該無機化合物を生成させても良い。

【0079】例えば、リン酸三カルシウムの場合、高攪拌下においてリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合すると良い。

【0080】また、これら安定剤の微細な分散のために、重合性単量体100重量部に対して0.001~

0.1重量部の界面活性剤を使用しても良い。これは、上記分散安定剤の初期の作用を促進するためのものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、オクチル酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0081】一方、本発明に用いられる被覆工程としては、公知の被覆方法であるシード重合法；特開昭57-45558号公報等に記載されているような樹脂エマルジョンを重合体粒子に添加し、付着混合させる方法、いわゆるカプセルトナーで用いられる樹脂析出法等の公知の方法が使用できる。

【0082】本発明の被覆工程で使用される重合性単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸、メタクリル酸、及びアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類、その他のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の単量体が挙げられる。

【0083】これらの単量体は単独もしくは混合して使用する。上述の単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、または他の単量体と混合して使用することが重合体粒子への吸着性を高め、且つ耐ブロッキング性や耐久性を高めるので好ましい。

【0084】更に、上記重合性単量体中に極性樹脂を溶解させたものを用いると上記特性はより向上する。本発明における重合体粒子の被覆工程に用いられる極性樹脂は、上記重合性単量体中に添加混合し、溶解される。

【0085】使用できる極性樹脂としては、極性基を有するものであればいずれも使用可能であるが、2価アルコール類、2塩基酸類、またはその誘導体から生成されるポリエステルがより好ましい。

【0086】即ち、本発明においては、上記ポリエステルが重合初期に形成被覆層を安定させる機能を有すると同時に重合後には、最外層に存在し重合体粒子中の添加剤や低軟化点物質の内包性を更に向上せしめると同時

に、帯電性、帯電安定性を向上させる。更に不飽和ポリエステルを使用すると、被覆層を形成する重合鎖を三元化することも可能となり強度の向上、定着性とのバランスの点でも有利となりうる。

【0087】代表的なポリエステルの例としては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールAなどの2価アルコール類とマレイン酸、フマル酸、メサコニン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、及びこれらの無水物、またはこれらの低級アルコールとのエステル等の2塩基酸素類、及びその誘導体からなるポリエステルが好ましく用いられる。

【0088】かかる極性樹脂の被覆工程に用いる重合性単量体への添加量は、0. 1~15重量%が好ましく、0. 5~10重量%がより好ましい。0. 1重量%未満では、重合体粒子の被覆工程において、形成される該粒子と被覆した重合性単量体層との混合層として存在しやすく、結果的に合成樹脂粒子表面の硬度を低下させ、トナーとしての帯電安定性、耐久性、保存性等を低下させることがある。また、15重量%を超えた場合、トナーが不溶融となり定着性が大きく損なわれる。

【0089】本発明の被覆工程に用いられる重合開始剤は、公知のものであればいずれも使用可能であり、単独もしくは2種以上を併用することもできる。

【0090】水溶性重合開始剤としては、例えば、過硫酸カルウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩や過酸化水素等があげられる。

【0091】また、油溶性の重合開始剤としては、既に重合体粒子の重合に用いる重合開始剤として挙げたアゾ系またはジアゾ系開始剤、過酸化水素系重合開始剤等が挙げられる。

【0092】これらの重合開始剤は、通常重合性単量体に対して、0. 1~10重量%、好ましくは、0. 5~5重量%の範囲で使用される。前記重合開始剤の添加量が、10重量%を超えると、使用量の増加により不経済であるばかりでなく、自己乳化粒子が増加してしまう。さらに、0. 1重量%未満では、充分な重合度が得られない。

【0093】本発明の被覆工程において、滴下された重合性単量体系の乳化安定のために、重合性単量体に対し0. 001~0. 1重量%の界面活性剤を使用してもよい。これは、上記重合性単量体系の乳化、分散を促進するためのものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、

ペンタデシル硫酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0094】本発明で用いられるトナーは、以下のごとき方法にて得られる。

【0095】即ち、重合性単量体中に離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解または分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。

【0096】好ましくは、単量体液滴が所望の粒子サイズ、一般に30 μ m以下の粒径を有する様に攪拌速度、時間を調整し造粒する。

【0097】その後は、分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。

【0098】重合温度は40℃以上、一般的に50~90℃の温度に設定して重合を行う。

【0099】また、重合反応後半に昇温しても良い。

【0100】次いで、上記懸濁系のpHをアルカリに調整し、重合粒子を被覆するための重合性単量体系を強攪拌しながら注意深く滴下する。

【0101】更に、水溶性重合開始剤を使用する場合は、これに水溶性重合開始剤、界面活性剤等を添加し、前記滴下モノマー系を乳化させ、該懸濁粒子(重合体粒子)に吸着させる。

【0102】その後、50~90℃まで昇温し、加熱して前記懸濁粒子(重合体粒子)の被覆層を2~8時間重合させる。

【0103】また、重合反応後半に昇温しても良く、更にトナー定着時の臭い等の原因となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために、反応後半または重合反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。

【0104】反応終了後、生成した合成樹脂粒子(トナー粒子)を洗浄、ろ過により回収し、乾燥する。

【0105】懸濁重合法においては、通常重合性単量体系100重量部に対して水300~3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0106】

【実施例】以下に実施例をもって本発明を説明するが、これらは本発明を何等限定するものではない。本発明の実施例及び比較例に使用されるトナーの製造例を以下に挙げる。

【0107】(製造例1)イオン交換水710gに0. 1M-Na₃PO₄水溶液450gを投入し、60℃に加温した後、TK式ホモミキサー(特殊機化工製)を用いて、12, 000rpmにて攪拌した。

【0108】これに1. 0M-CaCl₂水溶液68gを徐々に添加し、Ca₃(PO₄)₂を含む水溶液を得た。

【0109】一方、

スチレンモノマー	165g
n-ブチルアクリレート	35g
銅フタロシアニン顔料	12g
不飽和ポリエステル	10g
(フマル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA)	
化合物(3)	60g

【0110】上記処方方を60℃に加温し、TK式ホモミキサー(特殊機化工製)を用いて、12,000rpmで均一に溶解、分散した。

【0111】これに重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10gを溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0112】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、N₂雰囲気下においてTK式ホモミキサーにて10,000rpmで10分間攪拌し、造粒*

スチレンモノマー	82g
n-ブチルアクリレート	12g
不飽和ポリエステル	6g

(フマル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA)からなる重合性単量体体系に重合開始剤として過硫酸カリウム0.3gを添加溶解させた。この溶液を定量ポンプ(日本フィーダー製)を用いて、5回に分けて0.5ml/min、4.0ml滴下し、前記重合体粒子表面に吸着、被覆させ重合せしめた。

【0116】次に、80℃に昇温し更に6時間重合させた。この被覆後の樹脂粒子のコールターカウンターから求めた体積平均は、6.68μmであった。

【0117】次いで、これを常温まで冷却し、塩酸を加えて磷酸カルシウム溶解除去させたのち、ろ過、乾燥の各工程を経てトナーを得た。

【0118】得られたトナー100gに対して、疎水性酸化チタン微粉末1.2gを外添し、トナー表面に酸化チタン微粉末を有するトナーAを得た。

【0119】この外添トナー24gに対して、アクリル樹脂で被覆したフェライトキャリア576gを混合して二成分現像剤とした。

【0120】(製造例2)製造例1の重合性単量体組成物の処方中、化合物(3)を化合物(2)に代える他は、製造例1と同様にして、体積平均径6.21μmの重合体粒子を得た。

【0121】次いで、この重合体粒子に、被覆用重合性単量体体系中の不飽和ポリエステル6gを2gとする以外は、製造例1と同様にして被覆処理を行い、体積平均径6.70μmの被覆樹脂粒子を得た。

【0122】次いで、これを常温まで冷却し、塩酸を加えて磷酸カルシウムを溶解除去させたのち、ろ過、乾燥の各工程を経てトナーを得た。

【0123】得られたトナー100gに対して、疎水性酸化チタン微粉末1.2gを外添し、トナー表面に酸化

*した。

【0113】その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃に昇温し、10時間反応させ重合体粒子を得た。この重合体粒子のコールターカウンターから求めた体積平均径は、6.48μmであった。

【0114】重合反応終了後、懸濁系を冷却し、これに3.6gのNa₂CO₃を添加、溶解させpHを11とした。

【0115】次いで

20 チタン微粉末を有するトナーBを得た。

【0124】この外添トナー24gに対して、アクリル樹脂で被覆したフェライトキャリア576gを混合して二成分現像剤とした。

【0125】(製造例3)製造例1の重合性単量体組成物の処方中、化合物(3)を化合物(1)に代える他は、製造例1と同様にして、体積平均径6.02μmの重合体粒子を得た。

【0126】次いで、この重合体粒子に、被覆用重合性単量体体系中の不飽和ポリエステルを1gとする以外は、製造例1と同様にして被覆処理を行い、体積平均径6.47μmの被覆樹脂粒子を得た。

【0127】次いで、これを常温まで冷却し、塩酸を加えて磷酸カルシウムを溶解除去させたのち、ろ過、乾燥の各工程を経てトナーを得た。

【0128】得られたトナー100gに対して、疎水性酸化チタン微粉末1.2gを外添し、トナー表面に酸化チタン微粉末を有するトナーCを得た。

【0129】この外添トナー24gに対して、アクリル樹脂で被覆したフェライトキャリア576gを混合して二成分現像剤とした。

【0130】(製造例4)製造例1の重合性単量体組成物の処方中、不飽和ポリエステルをスチレン-メタクリル酸-メチルメタクリレート共重合体(モノマー重量比=85:5:10)に代える他は、製造例1と同様にして、体積平均径6.64μmの重合体粒子を得た。

【0131】次いで、この重合体粒子に、被覆用重合性単量体体系中の不飽和ポリエステルを10gとする以下は、製造例1と同様にして被覆処理を行い、体積平均径6.90μmの被覆樹脂粒子を得た。

【0132】次いで、これを常温まで冷却し、塩酸を加

19

えて磷酸カルシウムを溶解除去させたのち、ろ過、乾燥の各工程を経てトナーを得た。

【0133】得られたトナー100gに対して、疎水性酸化チタン微粉末1.2gを外添し、トナー表面に酸化チタン微粉末を有するトナーDを得た。

スチレンモノマー
n-ブチルアクリレート
疎水化処理磁性体
飽和ポリエステル
(テレフタル酸-プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA)
ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物
化合物(3)

【0136】とする他は、製造例1と同様にして、体積平均径6.79μmの重合体粒子を得た。

【0137】次いで、この重合体粒子に、製造例1と同様にして被覆処理を行い、体積平均径6.98μmの被覆樹脂粒子を得た。

【0138】次いで、これを常温まで冷却し、塩酸を加えて磷酸カルシウムを溶解除去させたのち、ろ過、乾燥の各工程を経てトナーを得た。

【0139】得られたトナー100gに対して、疎水性酸化チタン微粉末1.2gを外添し、トナー表面に酸化チタン微粉末を有するトナーEを得た。

【0140】この外添トナー24gに対して、アクリル樹脂で被覆したフェライトキャリア576gを混合して二成分現像剤とした。

【0141】(製造例6) 製造例1の重合性単量体組成物の処方中、化合物(3)を化合物(2)に代える他は、製造例1と同様にして、体積平均径6.43μmの重合体粒子を得た。

【0142】次いで、この重合体粒子に、被覆用重合性単量体系中の不飽和ポリエステル6gを18gとする他は製造例1と同様にして被覆処理を行い、体積平均径6.61μmの被覆樹脂粒子を得た。

【0143】次いで、これを常温まで冷却し、塩酸を加えて磷酸カルシウムを溶解除去させたのち、ろ過、乾燥の各工程を経てトナーを得た。

【0144】得られたトナー100gに対して、疎水性酸化チタン微粉末1.2gを外添し、トナー表面に酸化チタン微粉末を有するトナーFを得た。

【0145】この外添トナー24gに対して、アクリル樹脂で被覆したフェライトキャリア576gを混合して二成分現像剤とした。

【0146】(製造例7) 製造例1の重合性単量体組成物の処方中、化合物(3)を化合物(4)に代える他は、製造例1と同様にして、体積平均径6.40μmの重合体粒子を得た。

【0147】次いで、この重合体粒子に、被覆用重合性単量体系中の不飽和ポリエステル6gを0.05gとする他は製造例1と同様にして被覆処理を行い、体積平均

20

*【0134】この外添トナー24gに対して、アクリル樹脂で被覆したフェライトキャリア576gを混合して二成分現像剤とした。

【0135】

(製造例5) 製造例1の重合性単量体組成物の処方を

165g
35g
140g
10g
2g
60g

径6.58μmの被覆樹脂粒子を得た。

【0148】次いで、これを常温まで冷却し、塩酸を加えて磷酸カルシウムを溶解除去させたのち、ろ過、乾燥の各工程を経てトナーを得た。

【0149】得られたトナー100gに対して、疎水性酸化チタン微粉末1.2gを外添し、トナー表面に酸化チタン微粉末を有するトナーGを得た。

20 【0150】この外添トナー24gに対して、アクリル樹脂で被覆したフェライトキャリア576gを混合して二成分現像剤とした。

【0151】以下に、上記トナーを用いた実施例を示す。

【0152】実施例1

上記製造例1に従って作製したトナーAを使用して調製した現像剤を用いて、市販のフルカラー複写機CLC500改造機(キヤノン製)にて23℃、60%RH環境下、画像を複写し、その画像耐久性、トナー飛散、かぶり等について評価し、その結果を表1に示した。

30 【0153】100,000枚の耐久においても画像濃度低下、トナー飛散、かぶり等の画像欠陥の発生は認められず良好な画質耐久性を示した。

【0154】また、帯電性についてトリボ値を測定したところ、初期-26mC/kg、耐久後-25mC/kgと安定していた。

40 【0155】更に、定着オイルを用いないオイルレス定着を行なったが、低温定着性及び低温オフセット、更には高温オフセット等も発生が認められず良好な定着性を示した。

【0156】実施例2

上記製造例1に従って作製したトナーAを使用して、調製した現像剤を用いて、CLC500改造機にて28℃、80%RH環境下、画像を複写し、その画像耐久性、トナー飛散、かぶり等について評価し、その結果を表1に示した。

【0157】100,000枚の耐久においても画像濃度低下、トナー飛散、かぶり等の画像欠陥の発生は認められず良好な画質耐久性を示した。

50 【0158】また、帯電性についてトリボ値を測定した

ところ、初期-24mC/kg、耐久後-24mC/kgと安定していた。

【0159】更に、定着についても良好な定着性を示した。

【0160】実施例3

上記製造例2に従って作製したトナーBを使用して調製した現像剤を用いて、CLC500改造機にて23℃、60%RH環境下、画像を複写し、その画像耐久性、トナー飛散、かぶり等について評価し、その結果を表1に示した。

【0161】100,000枚の耐久においても画像濃度低下、トナー飛散、かぶり等の画像欠陥の発生は認められず良好な画質耐久性を示した。

【0162】また、帯電性についてトリボ値を測定したところ、初期-27mC/kg、耐久後-29mC/kgと安定していた。

【0163】更に、定着についても良好な定着性を示した。

【0164】実施例4

上記製造例3に従って作製したトナーCを使用して調製した現像剤を用いて、CLC500改造機にて23℃、60%RH環境下、画像を複写し、その画像耐久性、トナー飛散、かぶり等について評価し、その結果を表1に示した。

【0165】100,000枚の耐久においても画像濃度低下、トナー飛散、かぶり等の画像欠陥の発生は認められず良好な画質耐久性を示した。

【0166】また、帯電性についてトリボ値を測定したところ、初期-29mC/kg、耐久後-26mC/kgと安定していた。

【0167】更に、定着についても良好な定着性を示した。

【0168】実施例5

上記製造例4に従って作製したトナーDを使用して調製した現像剤を用いて、CLC500改造機にて23℃、60%RH環境下、画像を複写し、その画像耐久性、トナー飛散、かぶり等について評価し、その結果を表1に示した。

【0169】100,000枚の耐久においても画像濃度低下、トナー飛散、かぶり等の画像欠陥の発生は認められず良好な画質耐久性を示した。

【0170】また、帯電性についてトリボ値を測定したところ、初期-31mC/kg、耐久後-29mC/kgと安定していた。

【0171】更に、定着についても良好な定着性を示した。

【0172】実施例6

上記製造例5に従って作製したトナーEを使用して調製した現像剤を用いて、市販の複写機NP6000（キヤノン製）にて23℃、60%RH環境下、画像を複写し、その画像耐久性、トナー飛散、かぶり等について評価し、その結果を表1に示した。

【0173】100,000枚の耐久においても画像濃度低下、トナー飛散、かぶり等の画像欠陥の発生は認められず良好な画質耐久性を示した。

10 【0174】また、帯電性についてトリボ値を測定したところ、初期-35mC/kg、耐久後-33mC/kgと安定していた。

【0175】更に、定着に関しても全く問題は認められなかった。

【0176】比較例1

上記製造例6に従って作製したトナーFを使用して調製した現像剤を用いて、CLC500改造機にて23℃、60%RH環境下、画像を複写し、その画像耐久性、トナー飛散、かぶり等について評価し、その結果を表1に示した。

【0177】1,000枚の耐久において画像濃度低下、トナー飛散、かぶり等の画像欠陥の発生が認められオリジナル原稿に忠実な高精細な画質は得られなかった。

【0178】また、トナーの帯電性を評価する目的で、トリボ値を測定したところ、初期-30mC/kg、耐久後-21mC/kgと大きく低下していた。

【0179】更に定着に関しては、充分な定着性がえられなかった。

30 【0180】比較例2

上記製造例7に従って作製したトナーGを使用して調製した現像剤を用いて、CLC500改造機にて28℃、80%RH環境下、画像を複写し、その画像耐久性、トナー飛散、かぶり等について評価し、その結果を表1に示した。

【0181】200枚の耐久においても画像濃度低下、トナー飛散、かぶり等の画像欠陥の発生が認められ、オリジナル原稿に忠実な高精細な画質は得られなかった。

【0182】また、トナーの帯電性を評価する目的で、トリボ値を測定したところ、初期-24mC/kg、耐久後-19mC/kgと不均一で、安定のない帯電性を示していた。

【0183】更に、定着性試験においては、耐高温オフセット性に劣るものであった。

【0184】

【表1】

23

24

	トナー	製造性	画像濃度	画質	帯電性	定着性
実施例1	A	◎	○	○	○	○
2	A	◎	○	○	○	○
3	B	◎	○	○	○	○
4	C	◎	○	○	○	○
5	D	○	○	○	○	○
6	E	◎	○	○	○	○
比較例1	F	◎	○	△	○	×
2	G	◎	△	△	○	△

備考 表中の記号；◎：非常に良好、○：良好、△：やや不良、×：不良

【0185】

【発明の効果】本発明によれば、トナーの被覆層に少なくとも0.1%以上15%未満の極性樹脂を含有することで、最小限の被覆で均一な被覆層が形成され、生産性

の向上及び画質耐久性の向上はもとより、帯電性、帯電の均一化並びにその安定性を同時に達成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 神田 仁志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

This Page contains (180)